

PTJL
 165
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525
 526
 527
 528
 529
 530
 531
 532
 533
 534
 535
 536
 537
 538
 539
 540
 541
 542
 543
 544
 545
 546
 547
 548
 549
 550
 551
 552
 553
 554
 555
 556
 557
 558
 559
 560
 561
 562
 563
 564
 565
 566
 567
 568
 569
 570
 571
 572
 573
 574
 575
 576
 577
 578
 579
 580
 581
 582
 583
 584
 585
 586
 587
 588
 589
 590
 591
 592
 593
 594
 595
 596
 597
 598
 599
 600
 601
 602
 603
 604
 605
 606
 607
 608
 609
 610
 611
 612
 613
 614
 615
 616
 617
 618
 619
 620
 621
 622
 623
 624
 625
 626
 627
 628
 629
 630
 631
 632
 633
 634
 635
 636
 637
 638
 639
 640
 641
 642
 643
 644
 645
 646
 647
 648
 649
 650
 651
 652
 653
 654
 655
 656
 657
 658
 659
 660
 661
 662
 663
 664
 665
 666
 667
 668
 669
 670
 671
 672
 673
 674
 675
 676
 677
 678
 679
 680
 681
 682
 683
 684
 685
 686
 687
 688
 689
 690
 691
 692
 693
 694
 695
 696
 697
 698
 699
 700
 701
 702
 703
 704
 705
 706
 707
 708
 709
 710
 711
 712
 713
 714
 715
 716
 717
 718
 719
 720
 721
 722
 723
 724
 725
 726
 727
 728
 729
 730
 731
 732
 733
 734
 735
 736
 737
 738
 739
 740
 741
 742
 743
 744
 745
 746
 747
 748
 749
 750
 751
 752
 753
 754
 755
 756
 757
 758
 759
 760
 761
 762
 763
 764
 765
 766
 767
 768
 769
 770
 771
 772
 773
 774
 775
 776
 777
 778
 779
 780
 781
 782
 783
 784
 785
 786
 787
 788
 789
 790
 791
 792
 793
 794
 795
 796
 797
 798
 799
 800
 801
 802
 803
 804
 805
 806
 807
 808
 809
 810
 811
 812
 813
 814
 815
 816
 817
 818
 819
 820
 821
 822
 823
 824
 825
 826
 827
 828
 829
 830
 831
 832
 833
 834
 835
 836
 837
 838
 839
 840
 841
 842
 843
 844
 845
 846
 847
 848
 849
 850
 851
 852
 853
 854
 855
 856
 857
 858
 859
 860
 861
 862
 863
 864
 865
 866
 867
 868
 869
 870
 871
 872
 873
 874
 875
 876
 877
 878
 879
 880
 881
 882
 883
 884
 885
 886
 887
 888
 889
 890
 891
 892
 893
 894
 895
 896
 897
 898
 899
 900
 901
 902
 903
 904
 905
 906
 907
 908
 909
 910
 911
 912
 913
 914
 915
 916
 917
 918
 919
 920
 921
 922
 923
 924
 925
 926
 927
 928
 929
 930
 931
 932
 933
 934
 935
 936
 937
 938
 939
 940
 941
 942
 943
 944
 945
 946
 947
 948
 949
 950
 951
 952
 953
 954
 955
 956
 957
 958
 959
 960
 961
 962
 963
 964
 965
 966
 967
 968
 969
 970
 971
 972
 973
 974
 975
 976
 977
 978
 979
 980
 981
 982
 983
 984
 985
 986
 987
 988
 989
 990
 991
 992
 993
 994
 995
 996
 997
 998
 999
 1000

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-176455

⑬ Int. Cl. 4 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)8月3日
 A 61 L 31/00 6779-4C
 2/08 6779-4C
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 耐放射線性医療用ゴム部品

⑯ 特 願 昭61-13647

⑰ 出 願 昭61(1986)1月27日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)10月21日 ⑲ 日本 (J P) ⑳ 特願 昭60-233522

㉑ 発 明 者 村 木 朝 康 我孫子市青山台1-1-4
 ㉒ 発 明 者 脇 田 稔 夫 大分県南海部郡弥生町大字大坂本2051番地 川澄化学工業
 株式会社弥生工場内
 ㉓ 出 願 人 株式会社 大協ゴム精 東京都墨田区墨田3丁目38番2号
 工
 ㉔ 出 願 人 川澄化学工業株式会社 東京都品川区南大井3丁目28番15号
 ㉕ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐放射線性医療用ゴム部品

2. 特許請求の範囲

- (1) エチレンとプロピレンの共重合エラストマー及び/又はエチレン、プロピレン及びジエン系化合物の共重合エラストマーを主成分とし、さらに配合剤を添加し、架橋成形してなる耐放射線性医療用ゴム部品。
- (2) エチレンとプロピレンの共重合エラストマー又はエチレン、プロピレン及びジエン系化合物の共重合エラストマーのプロピレン含量が10～60モル％である特許請求の範囲第(1)項に記載の耐放射線性医療用ゴム部品。
- (3) 共重合エラストマーを100重量部に対し、無機系配合剤として酸化チタン、ホワイトカーボン及びクレイ類の少なくとも1以上を3～60重量部、ならびに配合剤として老化防止剤、耐放射線剤、加工助剤、顔料及び加硫補助剤からなる群の少なくとも1以上を0.001

～5重量部含有してなる特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項に記載される耐放射線性医療用ゴム部品。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐放射線性医療用ゴム部品に関するもので、特にエチレン-プロピレンまたはエチレン-プロピレン-ジエン系化合物の共重合エラストマーを主成分とする放射線被覆法の適用が可能な耐放射線性医療用ゴム部品に関するものである。

〔従来の技術〕

医療用器具器械の製造販売は、薬事法により厚生大臣又は都道府県知事の承認・許可を要するものであり、医療用ゴム部品にはゴム本来の弾性体としての性能、老化性、その他物理的、化学的性質に加え、その使用分野において当然求められる衛生性から、滅菌しても高度な特性を保持できることが必要である。

現在、医療用器具、器械の部品材料としての

樹脂又はゴムには、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ナイロン、ポリウレタン(PU)等の樹脂、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、天然ゴム(NR)、シリコーンゴム(SI)、クロロプレンゴム(CR)、イソブチレン・イソプレンゴム(IIR)等のゴムが、そのままもしくは配合剤を加えて使用され、通常は加熱・加圧して成形した部品を医療部品に取り付けた後、滅菌される。

この滅菌方法としては、薬液滅菌法、煮沸法、高圧蒸気滅菌法、乾熱法、無菌ろ過法、ガス滅菌法、放射線滅菌法等が実施されている。

上記した滅菌方法の概略及び現在用いられている部品材料に適用した場合の問題点を以下に説明する。

(イ) 薬液滅菌法とはアルコール、オキシドール、マーキュロクロム、クレゾール等の消毒用薬

一等の母材によりろ過する方法で、母材の改良が進み、精製水、薬液の滅菌法として多用されるようになった。しかし、フィルターへの薬の吸着又は逆にフィルターからの溶出の問題があり、小規模なものには用いられても、器械器具にはコスト上からも適さない。

(ロ) ガス滅菌法はエチレンオキシドガス(EOG)、プロピレンオキシドガス(POG)等のガスを使用する方法で、小ポンペにてガスの運搬ができ、容器及び操作が比較的簡単な点、温度40～60℃という低温での滅菌、ガスの容易に入手等の理由に加え安価なため多く採用されてきた。しかし、EOGが滅菌物に吸着され残留する、或いは化学反応を起し有害物を生成する場合のあること、又EOG自身の毒性から排気及び操作に注意を要する等の問題もあつた。

以上説明した(イ)～(ロ)の各方法における問題点を解決する方法として、(ハ)放射線滅菌方法が、クローズアップされてきている。この方法は放

液を使用する滅菌法であるが、薬液の有する毒性、薬液の取り扱い法、さらに滅菌後の乾燥に問題があり、小規模なところに使用している。

(ニ) 煮沸法は、沸騰水中にて15分間以上沈めて煮沸する方法であつて、軟化点110℃以上のゴム類、ガラス、金属、繊維等の材料に適用されている。しかし、この条件では生存できる菌の残存があるため、衛生・安全性を重視する医療器具には適さない。

(ヘ) 高圧蒸気滅菌法は、耐圧容器中にて温度121℃以上の蒸気により加圧高熱し無菌とする方法である。したがつて、PE、PVC、PS等の軟化点の低い材料には適用できないという欠点がある。

(ニ) 乾熱法とは温度140℃～200℃にて乾熱するものであるが、高圧蒸気法より滅菌効率が低く長時間を要する。又軟化点の低い材料には適用できない。

(ホ) 無菌ろ過法とはメンブレン・磁器フィルタ

放射線照射による滅菌方法であつて、使用線源により、電磁放射線(γ線、X線)による方法と粒子放射線(高エネルギー電子線、β線、α線)による方法に大別できるが、実用的な線源はγ線、X線及び電子線である。特に医療用器具、器械の滅菌はコバルト60によるγ線を使用する方法が主流になつており、また近年は電子線の使用も行なわれている。

滅菌線量はイギリス、西独、スイス、オーストラリアは慣例としてγ線25 Mrad 照射を多用し、フランスでは25～45 Mrad で、アメリカでは25 Mrad 以下である。いづれにしても無菌と云う確率は9999999、すなわち10⁻⁸を云う。

しかしながら、上述した従来の医療用樹脂・ゴム材料は、放射線による滅菌を実施した後には医療用材料として使用するために必要かつ十分な物理化学的性質を維持することができないため実用できなかった。

ところで、原子炉の電線、ケーブル等に使用

される耐放射線性の有機高分子材料の製法として、エチレン-プロピレン共重合体（以下EPMと略す）又はエチレン-プロピレン-ジエン系化合物共重合体（以下EPDMと略す）に多量の充填剤、補強剤、難燃剤等を配合し、それを架橋するという公知技術がある〔日本原子力学会誌Vol.25、No.4、P.258（1983）、特開昭56-116729、同116730、同116731各号公報〕

さらに、EPM又はEPDMを放射線架橋する技術（特公昭47-44277、同54-17355、同56-3364、同56-14691、同56-40445、同56-8862、同56-8863号各公報）とか電子線を利用して樹脂を架橋する方法もある（特公昭52-31257号、特開昭57-177002号公報）。又電子線滅菌についての報告もある〔「防菌防霉」Vol.12、P.411～418（1984）Vol.13、P.299～305（1985）〕。〔発明が解決しようとする問題点〕

審において用いられる「放射線」という用語は、一般的に定義と同様に、高速度で運動する粒子線あるいは電磁波を総称する。例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、中性子線等を含む。

本発明の特に好ましい実施態様としては、上記において共重合エラストマーのプロピレン含量が10～60モル％であり、共重合エラストマー100重量部に対し、無機系配合剤としての酸化チタン、ホワイトカーボン及びクレー類の少なくとも1以上を3～60重量部、並びにその他配合剤を0.001～5重量部含有してなる耐放射線性医療用ゴム部品が挙げられる。

本発明者らは医療用ゴム部品を製造するに際して、放射線滅菌用素材としてEPM及び／又はEPDMのプロピレン又はジエン系化合物の含有量及びその組成について検討した。

本発明にいうEPMとはエチレンとプロピレンをバナジウム化合物-アルキルアルミニウム系の触媒で溶液重合したエラストマーであり、EPDMはエチレン・プロピレン及びジエン系化

上記のEPM及びEPDMの成形物に放射線を空气中で照射するとアルデヒド、ペルオキシド及びヒドロペルオキシド体の低分子量物を生成し、悪臭の発生、条件によつてはオゾンの生成、ゴムの架橋や分子鎖の切断、着色などの複雑なる反応を起していることが知られている。従つて前述した公知技術によりEPM又はEPDMを架橋しても、放射線滅菌が適用できる医療用ゴム部品の材料として用いることはできない。

上記した現状に鑑み、本発明はEPM又はEPDMを主成分とする架橋エラストマーからなり、放射線滅菌を適用できる新規な耐放射線性医療用ゴム部品を提供せんと企図するものである。

〔問題点を解決するための手続〕

本発明はエチレンとプロピレンの共重合エラストマー及び／又はエチレン、プロピレン及びジエン系化合物の共重合エラストマーを主成分とし、さらに配合剤を添加し、架橋成形してなる耐放射線性医療用ゴム部品に関する。本明細

合物を同様に重合したエラストマーである。エラストマーたるに必要な最低温度はプロピレン含有量10～60モル％が好ましい範囲となり、そして、20～30モル％が最低温度を示す。エチレンとプロピレンはランダム共重合体がよい。なおPE又はPPのみの最低温度は-18℃と高く結晶してゴム状を示さない。またPPの含量が60モル％を超えて高くなると架橋成形が困難になる。一般にゴム分子量は1万～100万でそのうち市販品のEPM又はEPDMは10万～50万である。分子量が高い程架橋効率が高く本発明ゴム部品に適した衛生ゴム部品になる。なお、EPMにジエン系化合物を導入して一過架橋を容易にし、そのうえ硬質及び供与硬質系化合物で架橋でき、物理的性質を高くしたゴムがEPDMである。このジエン系化合物にはエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等でそのエラストマーのヨウ素価は3～50のEPDMが本発明の目的にとり好ましい。本発明において

はEPM、EPDMは混合して用いてもよい。次にEPM又はEPDMの製造する際に重要なものとして触媒及び老化防止剤が挙げられる。

EPM又はEPDMを共重合するときに加える老化防止剤としてはヒンダードフェノール系(モノ、ジ、トリ及び多フェノール)化合物が好ましく、その他にホスファイト化合物、プロピオネート化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を0.001~5重量部の割合で添加することが好ましい。

フェニルアミン(モノ、ジ、トリ)系老化防止剤は耐放射線に強く、ゴム老化防止には多用されているが、本発明の医療用ゴム部品として用いると着色し、衛生性を示さないで適用されない。

エチレン基、プロピレン基及び同基を含有するエラストマーは老化防止剤を添加し真空中でγ線を照射すると架橋反応が主反応として起るが、空气中、酸素の存在下での照射ではラジカルを生成し、ガスを発生しゴムは分解して物理

する。()の中に記載の番号は上記①~⑦の性質を示すもので、複数の数字を記載したものは複数の性質を有するものである。

亜鉛華(②⑤⑦)、ステアリン酸カルシウム(③④)、ポリステレン(③)、アンスラセル(③)、アセナフチレン及びアセナフテン又はその誘導体(③)、フェニルエーテル及びフェニルケトン化合物(③)、ヒンダードフェノール及びアミン(②③)、シランカップリング剤(①④)、有機促進剤と加硫剤(①③)、加硫促進剤(①③⑤)、架橋活性化剤(⑤)(①)、加工助剤(④)、有機過酸化物(①)、ポリフェニルサルファイト(②③)、ポリエチレン-2,6ナフタレンジカーボキシレート(③)、ビス(2,2,4,4-テトラメチルピペリジル)アジペートサルール(②③)、ポリエステル樹脂(③)、N-ジクロヘキシル-2-ベンゾテアジルスルフェンアミド(①)、テトラエチルチウラムジスルフィド(①)、テトラブチルチウラムジスルフィド(①)、ジペンタメチレンチウラムジ

的、化学的变化を起す。即ちγ線照射によつて起る主反応は酸化反応と考えられ、微少なγ線照射でもEPM又はEPDMは酸化反応を起しているものとする。

従つてこのような酸化反応を最低に抑えるために種々の配合剤を選択して、EPM及び/又はEPDMを耐放射線性の医療用ゴム部品として成形加工する前工程においてゴムに配合する。

このような配合剤としては①架橋剤、②老化防止剤、③耐放射線剤、④充填剤及び補強剤、⑤架橋補助剤、⑥ゴム加工剤、⑦顔料等に大別して挙げることができる。

本発明はこれらの配合剤のうちの少くとも1つ以上の物質を配合し架橋成形するものである。一般的に反応性の強いものをEPM及びEPDMに配合すると衛生性保持が困難となり、「日本薬局方」の規格に不合格になり医療用ゴム部品として用いることができない。したがつて、上記記載の配合剤は多種類を混合することが好ましい。一応の効果が認められる物質以下に例示

スルフィド(①)、ジ-ε-ブチル-ジチオカルバミン酸亜鉛(②③)、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(①④)、トリメチロール・プロパントリメタクレート(⑤)、トリス-(3,5-ジ-ε-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート(②)、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(①④)、超高分子量ポリエチレン(③)、熱可塑性エラストマー(④)、ヘキサデシルフェニル・フェニルエーテル(④)、珪酸微粉末(⑤④)、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、(①④)、3,1-ジ(ε-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ(①)。

以上の老化防止剤、耐放射線剤、加工助剤、架橋補助剤、顔料の少なくとも1つ以上の物質を共重合エラストマー100重量部に対して0.001~5重量部、さらに無機系配合剤として酸化チタン(③④⑦)、ホワイトカーボン(③④)、クレイ類(③④)、バライト(④)

のうち少なくとも1つ以上のものをゴム100重量部に対して3～60部配合することが好ましい。そして、EPM又はEPDMは医療用ゴム部品中に50～85重量部であるものが、最も好ましいことを見出した。

EPM及び／又はEPDMへの配合剤の配合方法は特に限定されるところはないが、以下の実施例ではゴム用二本ロール等を使用し「ゴム試験法」P108～118（日本ゴム協会編）に記載の方法に準拠して配合し、分出し、金型にて加熱、加圧して成形架橋した。

以上のようにして得られた医療用ゴム部品の滅菌処理はγ線又は電子線にて放射線量0.3～7 Mrad 照射を行なった。この時の医療用ゴム部品は無色、無臭で「日本薬局方」「厚生省告示」の衛生試験規格に合格し、薬事法に適合する医療用ゴム部品になると判明した。このような放射線滅菌が可能で薬事法、薬局方の基準に合格する医療用ゴム部品の組成は、本発明によりはじめて得られたものである。

〔実施例〕

実験1 ゴム、樹脂の比較(実施例1、比較例1～9)

ゴム及び樹脂の種類を表1に示す。表に示すゴム・樹脂100部（以下重量部）に対して炭酸カルシウム30部、ステアリン酸0.5部、1,3-（ヒ-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン1.7部をゴム配合用二本ロールで配合した。架橋は温度160℃にて30分間行なつた。得られたゴム板をJIS K 6301記載のダンベル3号型に切断し、試験片を20%歪を与えてStat. Oovegor 型で60°線源にてγ線を2 Mrad 照射処理した。JIS K 6301に準拠して引張強さ（略してTB とす）kg/cm²、及び伸び（略してEB とす）%、を測定した結果をも表1にまとめて示す。その兩者総合評価を以下のように記号で示す。

優◎、良○、可△、不可×

表 1

	ゴム及び樹脂の名称及び製造会社名	評価	物理的性質	
			TB (kg/cm ²)	EB (%)
実施例1	EPM (三井EP0045:三井石油化学製商品名)	◎	58	610
比較例1	MR (ペールクレープ)	×	測定不能	測定不能
比較例2	BBR (JSRBL556:日本合成ゴム製商品名)	×	"	"
比較例3	IR (NIPOL IR2200:日本ゼオン製商品名)	×	"	"
比較例4	BR (NIPOL BR1200 ")	×	"	"
" 5	B1 (KE530V:信越化学製商品名)	△	12	230
" 6	CR (ネオブレン08:昭和ネオブレン製商品名)	△	92	210
" 7	EVA (エバフレックス410:三井ポリケミカル製商品名)	○	180	50
" 8	PVC (Geon 105EP:日本ゼオン製商品名)	△	230	30
" 9	ナイロン 6 (東レ製)	○	580	3

表1に示す如くEPMは γ 線照射後にも物理的性質が高い。これに対し、NR、SBR、IR、BR、ORは試験片、表面よりき裂を生じ、試験中に切断した。なお試料にないが、11Rは表面より軟化する。SI、PVO、EVA、ナイロンは耐 γ 線に強い樹脂であるがEBが低いので本発明の目的には適さない。

実験2 EPDMに対する耐放射線添加物の効果

(実施例2～10、比較例10及び11)

EPDM及びその添加剤、EPM、PP、PEを表2に示す。配合量はゴム・樹脂100部に対し、亜鉛華1部、ホワイトカーボン20部、11-ジ(ヒープチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン1.5部を配合し、その他の耐放射線添加剤名称は表2に示すとおりである。試験条件は実験1と同じであり、 γ 線量は5Mrad、照射後の老化率(%)及び総合評価をもとめて表2に示す。

表 2

	共重合体と配合剤の名称、割合(部)	評価	オリジナル (照射前)		照射後老化率(%)		
			TB	EB	TB	EB	KMnO ₄ ⑦ 消費量 (ml)
実施例 2	EPDM(エスブレン505A) ①	○	186	500	-28	-50	
" 3	" 100部+硬質:0.2部	○	128	480	-26	-20	3.7
" 4	+酸化ナタン:5部	○	142	480	-21	-53	—
" 5	+アセナフチレン:2部	○	121	600	-19	-29	2.1
" 6	+ポリ(エチレン-2,6-ナフタレンジカーボキシレート):2部 ②	◎	125	550	-14	-21	1.0
" 7	+老化防止剤:0.5部 ③	○	132	560	-25	-28	—
" 8	EPM(JSR EP07) ④	△	75	660	-15	-25	—
" 9	EPM(三井EPM0045) ⑤	△	65	650	-17	-28	—
" 10	EPM()+老化防止剤:0.5部 ⑥	△	60	600	-14	-22	2.2
" 11	EPDM(エスブレン505A)100部+EPM(JSR EP07)10部	○	118	540	-25	-25	
比較例10	PE(シロクレックスM251) ⑦	×	288	160	-12	-94	—
比較例11	PP(ノーブレンW101) ⑧	×	380	70	-93	-94	—

- ① プロピレン 66 モル%, エチリデンノルボネン、ヨウ素価 24 : 住友化学製商品名
- ② N A S A 社製
- ③ ビス(2,2,4,4-テトラメチルピペリジン)アジペート、サノール 770 : 三共製商品名
- ④ プロピレン、40 モル% : 日本合成ゴム製商品名
- ⑤ プロピレン、58 モル%、 ML_{1+4} (100℃) 38 : 三井石油化学製商品名
- ⑥ トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート : グットリッチ製
- ⑦ 低密度 PE (MI 4.10) : 昭和電工製商品名
- ⑧ 住友化学製商品名
- ⑨ 「日本薬局方の輪液用ゴムせん試験法」に準拠した $KMnO_4$ 消費量試験 : ゴム試験片の 10 倍重量の蒸留水を加え、高圧蒸気滅菌器にて 121℃ で 1 時間加熱した検液についての 0.01 N $KMnO_4$ 消費量 (ml)

の架橋配合剤、及び充填剤表 3 に示すように加えた。なお、架橋条件及び γ 線照射条件は実験 2 と同条件で行なった。得られたゴム材料について各種の試験を行つた結果も表 3 にまとめて示す。

表 2 に示す如く、EPDM は TB 及び EB 価が高い。しかし γ 線照射には老化が若干大きい。したがつて実施例 4、5、6 に示す耐放射線添加剤を配合することによつて老化率も小さくなる。実施例 8、9、10 の EPDM は TB 価が小さく架橋効率が悪いが老化率に対しては良い。実施例 11 では耐 γ 線性は若干向上する。比較例 10、11 は老化率が大きい。ゴム試験片を「第十改正日本薬局方」の「輪液用ゴムせん試験法」に準拠した $KMnO_4$ 液の消費量は老化率の割合の大きな試験片ほど大きいことがわかる。

実験 3 ゴム配合剤量の影響

(実施例 12~14、比較例 12 及び 13)

EPDM (三井 EPT 4045、プロピレン量 44 モル%、ヨウ素価 25 ML_{1+4} (100℃) 42、三井石油化学製) 100 部に亜鉛華 3 部、AC ポリエチレン (アライド社製) 2 部、ステアリン酸 0.5 部、ホワイトカーボン (トクシー UR : 徳山ソーダ製) 20 部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 1 部、その他

表 3

試 験	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 1 5(部)	比較例 1 2	比較例 1 3
試料	—(部)	15(部)	15(部)	15(部)	15(部)	15(部)
アトラチルチウムジスルフィド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ジベンチレンチウムヘキサスルフィド	1.5	—	—	—	—	—
アトラチルチウムジスルフィド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
11-ジクロロヘキサン-2-ペンジチルチウムジスルフィド	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ジ-2-プロパル-2-チンチルチウムジスルフィド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1-メチルプロピルチルチウムジスルフィド	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アセチレン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
無性クレ-	20.0	20.0	60.0	100	40.0	40.0
ゴム重量%	64.7	64.7	53.6	44.2	48.4	48.4
加圧条件 160℃×分	25	20	20	20	20	20
オリシナル (T線照射前)	132	162	145	159	150	150
引張強さ (kg/cm ²)	520	480	470	440	420	420
伸 び (%)	—13	—15	—17	—19	—23	—23
引張強さ (kg/cm ²)	—20	—22	—25	—29	—31	—31
伸 び (%)	98.5%	98.5%	98.0%	98	95	95
性状 (98.0%以上)	<3分	2	<3	3	5	5
あわだち (3分間以内)	0.9	0.8	1.0	1.6	2.1	2.1
PH (20℃以下)	0.4mp/m	0.3	0.5	0.9	0.6	0.6
20 (10mp/m以下)	1.0m	1.3	1.9	3.0	2.1	2.1
EMD ₀ (20℃以下)	1.9m	1.7	2.0	4.0	3.6	3.6
凝縮物 (20℃以下)	0.19	0.15	0.20	0.42	0.32	0.32
紫外線吸収スペクトル (220以下)	2.6	2.5	3.2	7.6	23.0	23.0
放射線試験	—	—	—	—	—	—
注① 放射線	—	—	—	—	—	—

① 抽出条件 121℃×60分間

② 日本薬局方=光しやへい理自動放射線計測器 (HIAO製)

表3の結果から明らかなように実施例12は供与有機硫黄架橋であるが、被照射量の約2倍量のγ線を照射後にも衛生試験の輸液用ゴムせん試験法の従つて試験を行なつた結果規格に合格し得る。

また実施例13は硫黄架橋のものであり、この例におけるクレ-量200部に対し、実施例は600部、比較例12、13では100部であるが充填剤量が多くなると衛生ゴム部品に不合格になることがわかる。(併し一般ゴムの耐放射線電線ケーブルにおいては充填剤量が多いほど耐放射線性は優れていることが報告されている。)

実験4 透析型人工腎臓装置のゴム部品

(実施例15)

表 4

EPDM (JBR EP07M: 日本合成ゴム製)	100部
ホワイトカーボン (ニブシールVM-3: 日本シリカ工業製)	20部
酸化チタン (チタンA100: 石原産業製)	3%
AOポリエチレン (三井石油化学製)	1%
面 粉 障 (三井金属工業製)	1%
11-ジ-(2-プロパルヘキシル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン (日本油研製)	1.3%
2,6-ジ-2-プロパル-4-メチルフェノール	0.1%
β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメチルシリラン (日本ユニカー製)	1.0%
ポリ(エチレン-2,6-ナフタレンジカーボキシレート) (NAGA製)	1.5%
EPDM重量%	77.5

第3成分 エチリジンノルボネン 重炭酸15 プロピレン3.5モル%

ML1+4 (100℃) 105

製品成形を温度165℃にて30分間行い、成形品についてのγ線照射は、実験1と同様に3Mrad又は6Mradとした。次に薬発第494号(昭和58年6月20日)の承認基準の、支持体及び回路接続管の溶出物試験法により試験を行なった。その結果を表5に示す。

表 5

試 験 項 目		オリジナル (照射前)	γ線照射量(Mrad)		規 格
			3	6	
① 加 成 物 性	引張強度(kg/cm ²)	149	152	142	
	伸 び(%)	460	430	410	
	引張応力 500(kg/cm ²)	63	65	63	
② 溶 出 物 試 験	外 観	無色澄明	無色澄明	無色澄明	無色澄明、異物ないこと
	あわだち	1	1	1	5分以内
	pH	0.5	0.5	0.8	±1.5
	Zn	0.1	0.1	0.1	0.5mg/ml以下
	KMnO ₄ 消費量	0.1	0.1	0.2	1.0ml以下
	蒸発残留物	0.05	0.1	0.1	1.0mg以下
	紫外吸収スペクトル	0.02	0.02	0.04	0.1以下

① JIS K6301による

② 試料1.5gを約2cm²に切断し、蒸留水150ml入て、70±5℃で1時間加熱し、蒸留水150ml加えて試験液とする。

なお試料を生理食塩液(70±5℃)に24時間加熱液使用したものについて、急性毒性試験(雄マウス)、皮内反応試験(雄ウサギ)、発熱性物質試験(ウサギ)、溶血性試験(ウサギ脱線血)、無菌試験(チオグリコール酸培地31±1℃7日間)真菌試験(ブドウ糖、ペプトン培地25±2℃5日間)、を行つたところいずれの生物学的試験でも異状は認めなかつた。

以上の試験の結果、本発明品は透析型人工腎臓装置のゴム部品として、物理的試験、衛生試験及び生物学的試験のいずれも合格し得た。

実施5 小型ゴム部品(実施例16, 17, 18, 19, 20)

ゴム及び樹脂等の種類を表6に示す。予め予備混合機でHMWPE、YSBR及び特殊酸化珪素等を混合し、それをEPDMと共に一定量押出機に仕込んだ。スクリーン圧縮比3~4、L/D20、のメタリングタイプでシリンダー温度150~190℃、ホッパー側温度200~220℃において約20~40秒混練し、筒栓の形状が円筒(直径φ13.5mm、高さ9mm)、中央は中空

にし吸子と係合する部分を有する温度50~70℃の金型内に射出圧力70~100kg/cm²にて真空成形した。カンテイング、次に排熱、洗浄を約10分間行い、乾燥して包装した。注射器に組立て包装後に電子加速器での高エネルギー電子線滅菌を5MeV-30kW、処理可能量75g、浸透厚さ約30cmで行なつた。電流65~140mA、照射吸収線量2~45Mradとし、生留数は標準露天平板培養法で測定したところ 10^{-5} の無菌であつた。

なお照射物について「第十改正日本薬局方」の「輸液用ゴムせん試験法」に準拠した結果を表7に示す：

表 6

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
EPDM(三井EPT1071) ^①	100部	100	100	100	100
HMWPE ^②	20	—	—	10	10
YSBR ^③	—	8	2	—	—
芳香族エステル系樹脂 ^④	3	2	15	7	7
潤滑剤 ^⑤	3	3	5	1	1
特殊酸化珪素 ^⑥	4	4	4	3	3
シランカップリング剤 ^⑦	4	4	4	6	6
有機過酸化物 ^⑧	—	—	—	—	0.5

- ① ML_{1+4} (100℃) 65、エチレン量69
wt%、第3成分はジシクロペンタジエン合成ゴ
ム製造時にヒンダードフェノール系老化防止
剤0.05重量%添加したもの
- ② 平均分子量500万のポリエチレン粉末、
融点136℃、バイセックスマリオン(三井
石油化学製商品名)
- ③ 熱可塑性エラストマー：スチレン-エチレ
ン-ブチレン-スチレンブロック共重合体分
子量約8万、クレイトンG(シエル化学製商
品名)
- ④ ポリエーテルエーテルケトン粉末、融点
334℃ピクトレックスPBBK4500
(IOI製商品名) $\{O_2H_4-CO-O-C_6H_4-O-O-C_6H_4-O\}_n$
- ⑤ ヘキサデシルフェニルフェニルエーテル分
子量約400、粘度21(cst)(松村石油
工業製)
- ⑥ AEROSIL 200(日本アエロジル製商品
名)、表面積 $200 \pm 5 m^2/g$ 、粒径約12nm
- ⑦ ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シ

ラン KBC 1003(信越化学製商品名)

- ⑧ 1,1-ジ-(ヒ-ブチルペルオキシ)-3,
3,5-トリメチルシクロヘキサン、パーヘキ
サ3M(日本油脂製商品名)

表 7

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
照射直後					
pH	0.8	0.9	0.7	0.7	0.6
KMnO ₄ 液消費量(ml)	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
紫外吸収スペクトル	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03
照射6ヶ月経過後					
pH	0.9	1.0	0.9	0.8	0.8
KMnO ₄ 液消費量(ml)	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
紫外吸収スペクトル	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03
物理的性質					
硬度(Hs)	52	56	53	52	53
TB(kg/cm ²)	101	97	112	123	132
BD(%)	300	270	320	340	350

表7に示す結果より電子線照射量が少ないにもかかわらず放菌効果がある。ゴム、樹脂に酸化防止剤を配合しなかつたが、シランカップリング剤と電子線にて架橋した成形製品の物理的性質が滑栓として通することがわかる。なお照射後6ヶ月経過した後にも、pH、KMnO₄液消費量及び紫外線吸収の値が極めて優れを衛生的性質を示している。

以上の試験結果から、同類似のゴム部品として血漿分離器、血液ろ過器、血液回路、輸液セット注射器等のゴム部品に使用することができると言える。

〔発明の効果〕

本発明はEPM及び／又はEPDMを主体にし、それに耐放射線剤の無機及び有機系配合剤を配合し架橋成形することによつて放射線放菌及び殺菌処理に充分に耐えることができ、薬事法に記載の器具のゴム部品及び「日本薬局方」記載の医療用器具に採用することができるので、広く利用できる。